

Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, докт. техн. наук,
О.М. ЧУНЯЄВ, канд. техн. наук, *Л.Л. ЧУНЯЄВА*, канд. техн. наук,
І.І. ЗАЄЦЬ, канд. техн. наук, *А.А. АСПІЯН*, НТУ „ХПІ”

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ І ДЕТАЛЕЙ ІЗ ЗАДАНИМ ГРАДІЄНТОМ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Показано, що зростаючий попит на сплави та деталі із заданим градієнтом складу і властивостей вже не може бути задоволений за рахунок традиційних технологій на кшталт цементації та азотування. Ці технології вже досягли свого технічного ліміту і вичерпали шляхи подальшого удосконалення масових деталей. Через вузький діапазон властивостей, що можуть свідомо покращуватися, вони зазвичай навіть не вважаються технологіями отримання деталей із заданим градієнтом властивостей. Головна відмінність сучасних технологій – це можливість формування надтвердих та надстійких шарів карбідів, нітридів, боридів та інших сполук на металічній поверхні. Показано, що технологія дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ) є однією з найбільш ефективних технологій створення залізовуглецевих деталей і сплавів із заданим градієнтом властивостей. Публікація дає стислий порівняльний аналіз вищезначених технологій.

The growing demand for alloys and parts with a specified gradient of chemical composition and properties can no longer be satisfied with traditional technologies like carburizing and nitriding. These technologies have already reached their ultimate best level and have no other technical means for further improvement of mass-production parts. They also have a shortcoming of too narrow range of properties which can be intentionally improved, and that is why they are not normally considered as technologies intended to produce parts with a specified gradient of properties. The main distinction of modern technologies is the ability to form superhard and superresistant layers of carbides, nitrides, borides and other substances on the metal surface. It is shown that the diffusion carbide surface alloying (DCSA) technology, based on the discovery №368 (registered in USSR 07.13.1989), is one of the most effective methods of designing of ferrocen alloys with a specified gradient of properties. The publication presents brief comparative analyses of the above technologies.

Стан проблеми. Загальновідомо, що невпинне удосконалення сучасної техніки пред'являє усе більш жорсткі вимоги до комплексу механічних і хімічних властивостей деталей і матеріалів. По об'ємах, номенклатурі, і кількості прикладів використання залізовуглецеві сплави як і раніше посідають головне місце серед конструкційних матеріалів і продовжують модернізуватися, щоб відповідати все більш високому рівню властивостей. Проте удосконалення систем об'ємного легування, а також технології отримання і обробки сплавів заліза не має можливості охопити все більш широкий спектр

деталей, які вимагають поєднання властивостей що є у протиріччі відносно фіксованого складу сплаву. Такі деталі як шестерні, циліндрові гільзи, турбінні лопатки, різні види інструментів, а також величезний спектр деталей, що працюють в корозійно-активних середовищах, в оптимальному виконанні, вимагають створення градієнту складу і властивостей по товщині.

Першими технологіями створення масових деталей машин із заданим градієнтом властивостей можна враховувати загальновідомі технології хіміко-термічної обробки: цементацію, нітроцементацію, і азотування. Ці технології успішно використовуються з метою підвищення твердості, міцності, стійкості до контактної втоми, абразивного зносу і задиростійкості протягом майже 100 років. Їх безперечними перевагами є відносна простота керування процесом, низька собівартість обробки, і можливість інтеграції в лінії безперервної дії при масовому виробництві однотипних виробів [1]. У той самий час, означені технології вже вичерпали технічні ресурси для удосконалення властивостей оброблених деталей. Їх недоліком також є вузький діапазон параметрів, які можна цілеспрямовано змінювати, через що ці технології зазвичай не визначають як «класичні» технології створення сплавів із заданим градієнтом властивостей по товщині.

Порівняльний аналіз технологій. Відповідаючи на вимоги до сучасних деталей протягом останніх десятиріч з'явилися нові технології поверхневого легування, які вже можна віднести до повноцінних технологій створення сплавів із заданим градієнтом хімічного складу і властивостей. Однією з таких технологій є технологія дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ), яка розроблена в НТУ «ХП» на підставі відкриття № 368 від 13.07.89 [2] і не має аналогів в світі. Як і в решті сучасних технологій поверхневого легування її головною відмінністю від традиційних технологій є утворення щільного поверхневого шару надтвердих сполук – карбідів хрому, титану, цирконію та інших активних карбідоутворюючих елементів. Фізико-хімічні властивості карбідної фази забезпечують комплексну стійкість до корозійно-механічного зносу при мінімальній витраті елементів для легування, у той самий час як спеціальні режими хіміко-термічної обробки дозволяють отримувати належні властивості перехідної зони і матриці сплаву. Принциповою перевагою технології ДКПЛ перед традиційними технологіями є широта діапазону властивостей, що можуть цілеспрямовано удосконалюватися шляхом обробки, а також гармонійне одночасне удосконалення не тільки ме-

ханічних, а й корозійних властивостей, у поєднанні із підвищеною термостійкістю, порівняння яких наведено у табл. 1. У табл. 3 наведено порівняння базових параметрів для цих технологій.

Таблиця 1

Головна мета традиційних і сучасної технології поверхневого легування (на прикладі ДКПЛ) і діапазон властивостей, що можуть цілеспрямовано удосконалюватися.

Технологія	Мета і перелік властивостей, що можуть удосконалюватися
ДКПЛ	Створення і виробництво деталей і сплавів із заданим градієнтом складу і властивостей. Модифікує поверхневий шар і перехідну зону по вмісту вуглецю і активних карбідоутворювачів: Cr, Ti, Zr, V, B, Si, Mo, W, Nb, Ta за для чого використовує процес утворення щільного карбідного шару, що йде шляхом самоорганізації, із атомів вуглецю, який дифундує з матриці, і карбідоутворюючого елементу, який дифундує з насичуючого середовища. Забезпечує різке підвищення поверхневої твердості, міцності, стійкості до абразивного зносу, контактної втоми, кавітації, задиростійкості, одночасно підвищуючи корозійну стійкість в атмосфері, водяній парі, гарячих димових газах, азотній, сірчаній кислоті, і гарантує збереження набутих властивостей при нагрівах до 550 – 800 °С.
Цементация	Забезпечує підвищену поверхневу твердість, міцність, стійкість до контактної втоми і абразивного зносу шляхом дифузії вуглецю в поверхневий шар деталі, що легується, із наступним загартуванням і відпуском. Погіршує корозійну стійкість.
Азотування	Переважає підвищує твердість, стійкість до абразивного зносу і схватування, а також додає підвищену корозійну стійкість в атмосфері, водяній парі, і забезпечує збереження досягнутих властивостей при нагрівах до 450 °С. Виконується шляхом дифузії азоту в поверхневий шар деталі. Погіршує стійкість до контактної втоми при високій твердості азотованого шару.

Слід зазначити, що технологія ДКПЛ є найбільш доступним (за собівартістю обробки у масовому виробництві) представником великої групи сучасних технологій створення сплавів із заданим градієнтом властивостей. У табл. 2 стисло наведено порівняння принципових відмінностей цих технологій відносно ДКПЛ. Зрозуміло, що кожна з цих технологій має свою технічну нішу і розвивається у відповідному напрямку. Наприклад, технології поверхневого легування з соляового розплаву є дуже привабливими для обробки інструментів малих розмірів. Технології хімічного і фізичного осадження з га-

зової фази є дуже перспективними через свою гнучкість і можливість свідомого керування виключно широким спектром властивостей, будь то механічні, хімічні, електрофізичні, теплові та інші [3].

Таблиця 2

Технології поверхневого легування, які можуть розглядатися як технології отримання сплавів із заданим градієнтом властивостей, та впроваджуються для отримання поверхневих карбідних, нітридних, боридних або інших за складом шарів (відносно ДКПЛ).

Технологія	Переваги технології у порівнянні з ДКПЛ	Недоліки технології у порівнянні з ДКПЛ
Поверхнєве легування з сольового розплаву (розплав галогенідів або бури), відомий як TD coating	Можливість здійснення фінішної термообробки безпосередньо з ванни легування, можливість скоротити цикл через швидкісний нагрів	Збільшені деформації виробів, обмеження розміру солових ванн знижують продуктивність методу і дозволений розмір деталей, собівартість більше в 5 – 10 разів
Поверхнєве легування у псевдозрізному шарі	Можливість скоротити цикл через швидкісний нагрів	Менша однорідність через утворення затінених (мертвих) зон, складне і ненадійне устаткування, собівартість більше в 3 – 5 разів
Хімічне осадження із газової фази циркуляційним, піролітичним, або іншими методами, відоме як CVD	Значно більший спектр сполук, що можна отримати при легуванні, мінімальні деформації виробів через можливість зменшити температуру підкладки, високий клас чистоти поверхні після обробки	Погіршення хімічного зв'язку між легованим шаром і матрицею та перехід до адгезії при зменшенні температури підкладки, собівартість більше в 3 – 15 разів
Фізичне осадження із газової фази, наприклад при електронно-променевому випаровуванні насичуючого елементу, осадження із плазмених або іонно-плазмених потоків, відоме як PVD	Значно більший спектр сполук та властивостей, що можна отримати при осадженні, можливість керованого нанесення багат шарових конденса-тів, мінімальні деформації виробів через можливість зменшити температуру підкладки, високий клас чистоти поверхні після обробки	Погіршення зв'язку між легованим шаром і матрицею при низькій енергетиці осаджуваного потоку, локалізоване джерело (потік) насичуючих елементів лімітують продуктивність, складне і дороге устаткування, собівартість більше в 5 – 15 разів

Продовження табл. 2

Традиційні порошкові технології поверхневого легування (наприклад дифузійне хромування)	Підвищена стійкість виробів в умовах гарячої газової корозії при температурах вище 900 °С для дифузійних шарів типу твердого розчину Cr в матриці	Погана керованість і відтворюваність результатів легування, швидке виснаження насичуючих сумішей, собівартість більше в 3 – 10 разів
Іонна імплантація	Виключна свобода у виборі елементного і фазового складу легуваного шару, можливість легування елементами (і сполуками) не схильними до взаємної дифузії, висока керованість обробки, найвищий клас чистоти поверхні і однорідність модифікованого шару	Локалізоване джерело (потік) насичуючих елементів лімітують продуктивність, складне і дороге устаткування, собівартість більше в 10 – 25 разів (звичайно ці недоліки є відносними, оскільки головним напрямком розвитку технології є електроніка а не машинобудування)
Комбіновані технології: нанесення елементів легуючої системи, наприклад карбідоутворювача будь яким методом (наприклад електролітичним, шлікерним, гелевим та ін.) із наступним дифузійним відпалом, або лазерним чи дуговим проплавленням	Значно більший спектр сполук, що можна отримати при легуванні, можливість керованого нанесення багатшарових систем, легування елементами (і сполуками) не схильними до взаємної дифузії (при лазерному проплавленні), можливість формувати масивні захисні шари (до декількох міліметрів завтовшки) при дуговому проплавленні, можливість місцевого застосування методів із швидкісним проплавленням	Тривалий технологічний цикл спричинений багатостадійністю обробки, небезпека випаровування окремих складових або усієї композиції (при лазерному проплавленні), погіршення корозійної стійкості (при дуговому проплавленні)

Використання комбінованих технологій із заключним дифузійним відпалом є типовою практикою для створення заданого градієнту властивостей турбінних лопаток. А нанесення зносостійких композицій шаром у кілька міліметрів електродуговим наплавленням широко використовується для створення заданого градієнту зносостійкості та міцності деталей горно-рудних машин [3].

Таблиця 3

Головні параметри традиційних і сучасної технології створення сплавів із заданим градієнтом властивостей (на прикладі ДКПЛ).

Технологія	Товщина шару	Твердість модифікованого шару	Корозійна стійкість	Собівартість обробки.
ДКПЛ	0,005 – 0,050 мм для Cr_xC_y ; 0,005 – 0,015 мм для TiC та інших карбідів. Підкладкою може бути цементований шар 0,7 – 3,0 мм.	1200 – 2000 HV для Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 ; 2500 – 4000 HV для TiC. Коли перехідною зоною слугує цементований шар: 850 – 600 HV в ефективній зоні цементованого шару після загартування і відпуску.	Сольовий туман: 1500 годин для шару Cr_{23}C_6 , Димові гази 700 – 800 °C із вмістом $\approx 2\% \text{SO}_2$ – понад 5 років.	1.5 – 5 грн/кг для легування карбідом хрому, 7 – 20 грн/кг для легування карбідом титану (багатосерійне виробництво).
Цементация	Ефективна товщина 0,3 – 1,8 типова загальна товщина 0,5 – 2,5 мм.	850 – 600 HV в ефективній зоні після загартування і відпуску.	В наведених умовах деталі руйнуються протягом годин	0.5 – 1.5 грн/кг для газової, 1 – 2 грн/кг для вакуумної цементации.
Азотування	0,2 – 0,8 мм	Залежить від складу підкладки: 1050 – 1300 HV на спец. сталях (містять Al, Cr, V, Mo біля 3-4%); 850 – 1150 HV на спец. сталях без алюмінію; 550 – 850 HV на решті конструкційних сталей.	В сольовому тумані не стійкі, сплави із вмістом хрому понад 18 % досить стійкі в димових газах.	0.5 – 1.5 грн/кг для газового азотування

Висновки. В роботі наведено стислий порівняльний аналіз технологій отримання залізвуглецевих сплавів і деталей із заданим градієнтом властивостей. Показано, що традиційні технології не встигають за ростом вимог до масових деталей і доповнюються технологіями, що формують шари надтвердих і хімічно надстійких сполук. На прикладі технології ДКПЛ доведено, що нові технології пропонують набагато ширший спектр удосконалених і контрольованих властивостей як то механічних, хімічних, теплових, електрофізичних та інших. На відміну від традиційних технологій, вони також дозволя-

ють задавати градієнт декількох властивостей одночасно.

Список літератури: 1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошин, Н.С. Горбунов, Г.Н. Дубинин, и др. / Под. ред. Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с. 2. Закономерность изменения коррозионной стойкости черных металлов: Открытие диплом № 368, Заявка № ОТ-11298 / Колотыркин Я.М., Заец И.И., Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Новаковский В.М.; Заявлено 31.01.1986; Опубл. 13.07.1989. Бюл. № 4. – С. 3. 3. Хокинг М., Вансантари В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: получение свойства и применение: пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – 518 с.

Поступила в редколлегию 15.04.08

УДК 666.94

А.А. САЛЕЙ, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск,
Г. Г. ЦЫГАНКОВ, докт. техн. наук, **А.А. СИГУНОВ**, канд. техн. наук,
Ю.Ю. НУШТАЕВ, **Е.А. БЕРШАДСКИЙ**

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, ХАРАКТЕРНОЙ ДЛЯ ИСКУССТВЕННОГО ПЕСЧАНИКА

Проведено термодинамічні дослідження в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, властивій штучному піщанику, встановлені перевага і послідовність проходження хімічних процесів мінералоутворення гідросилікатів натрію у висококремнеземистій області цієї системи. Розглянуті реакції дегідратації і дисоціації гідросилікатів. Проведені розрахунки температурної залежності енергії Гібса цих реакцій.

Thermodynamic researches are carried out in system $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ inherent in artificial sandstone, preference and sequence of passage of chemical processes formations of minerals sodium hydrosilicates in highly of silicon areas of this system is established. Reactions of removal from hydrosilicates of water and disintegration them on ions are considered and calculations of temperature dependence of energy Gibbs of these reactions are carried out.

Термодинамический анализ системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ представляет научный и практический интерес, т.к. позволяет установить возможность и предпочтительность протекания реакций минералообразования при синтезе искусственного песчаника.

Несмотря на многочисленность публикаций по состоянию системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [1, 2] термодинамические расчеты о возможности образования тех